#### PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2002-268226

(43)Date of publication of application: 18.09.2002

(51)Int.CI.

G03F 7/039 C08G 77/24 C08K 5/00 C08L 83/08 G03F 7/40 H01L 21/027

(21)Application number: 2001-070208

(71)Applicant: SHIN ETSU CHEM CO LTD

MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

CENTRAL GLASS CO LTD

(22)Date of filing:

13.03.2001

(72)Inventor: HATAKEYAMA JUN

TAKAHASHI TOSHIAKI WATANABE ATSUSHI ISHIHARA TOSHINOBU SASAKO MASARU ENDO MASATAKA KISHIMURA SHINJI OTANI MITSUTAKA MIYAZAWA SATORU TSUTSUMI KENTARO MAEDA KAZUHIKO

### (54) HIGH MOLECULAR COMPOUND, RESIST MATERIAL AND PATTERN FORMING METHOD

#### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resist material having small absorption at the wavelength of F2 excimer laser light for exposure and capable of easily forming a fine pattern perpendicular to a substrate.

SOLUTION: The high molecular compound has repeating units of formula (1) (where A is a divalent organic group and forms a 4-20C cyclic hydrocarbon group together with C atoms which bond at both ends of A, the cyclic hydrocarbon group may be a bridged cyclic group and may contain a heteroatom; R1-R3 are each H, F, a 1-4C alkyl or a 1-4C fluorinated alkyl, at least one of R1-R3 contains F; and R4 is an acid labile group). The resist material is sensitive to high energy beams and is excellent in sensitivity and resolution at ≤ 200 nm, particularly ≤170 nm wavelength and in plasma etching resistance.

$$R^{3} \stackrel{\mathbb{R}^{2}}{\longleftarrow} R^{4}$$

$$(1)$$

$$(3)$$

#### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

29.01.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

## THIS PAGE BLANK (USPTO)

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## THIS PAGE BLANK (USPTO)

公裁员 特群 謡 4 (12) (18) 日本国格群庁 (JP)

特開2002-268226

(11)特許出顧公開番号

(P2002-268226A)

(43)公開日 平成14年9月18日(2002.9.18)

7/029 6.0 1 C.0 8 G. 77/24 2 2 C.0 8 K. 5/00 4 4 C.0 8 K. 5/00 4 4 C.0 8 K. 5/00 4 4 C.0 8 K. 5/00 6.0 1 を3/08 7/40 6.2 1 を登録求 未酵求 暦次頃の数 8.0 L.(全.20 頁) 4 (日本は13年3月13日(2001.3.13) 7(1)出版人 00000200 セントラル硝子株式会社 大阪府門 東京都子代田区大手町二丁目 代1)出版人 00000200 セントラル硝子株式会社 1.1 に関係人 00000200 セントラル硝子株式会社 1.1 に関係人 00000200 セントラル硝子株式会社 1.1 に関係人 000007500 セントラル硝子株式会社 1.1 に関係人 000007500 4 方理工 小島 諸司 (外14	(51) Int C1		中岛 医	- 0		16	(##).(***)
7/729 601 G03F 7/739 601 2 7/724 C08G 77/24 2 5/00 C08K 5/00 4 83/06 C08L 83/08 4 7/40 521 第2前次 末脚次 開次項の数 OL (全 29 頁) 中 特配2001-70208(P2001-70208) (71)出題人 000002050 中 体配2013年3月13日(2001.3.13) (71)出題人 000005221 大阪府門具市大字門具1006番1 (71)出題人 00000520 セントラル硝子株式会社 山口県子郎市大字門具1006番1 (71)加額人 00000520 セントラル硝子株式会社 山口県子郎市大字門具1006番1 (71)加額人 00000520 セントラル硝子株式会社 山口県子郎市大字門具1006番1 (71)加額人 00000520 セントラル硝子株式会社 山口県子郎市大字中写真1006番1 (71)加額人 00000520	33117		C. THE LAND .	-			(CA)
77/24     C 0 8 K 5/00     2       5/00     C 0 8 K 5/00     4       88/08     C 0 8 L 85/08     4       7/40     5 2 1     G 0 3 F 7/40     5 2 1       4     (2 0 3 F 7/40     5 2 1     6       5     (3 0 3 F 7/40     5 2 1     6       4     (4 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	G03F	7/039	601		600/1	601	2H025
5/00     C 0 8 K 5/00     4       83/08     C 0 8 L 83/08     4       7/40     5 2 1     G 0 3 F 7/40     5 2 1       4     \$ 5 2 1     \$ 6 3 F 7/40     5 2 1       4     \$ \$ 6 2 1     \$ \$ 7/40     5 2 1       5     \$ \$ 7/40     \$ 5 2 1     \$ \$ 7/40       6     \$ \$ 7/40     \$ \$ 5 2 1       7     \$ \$ 7/40     \$ \$ 7/40       8     \$ \$ 7/40     \$ \$ 7/40       9     \$ \$ 7/40     \$ \$ 7/40       10     \$ \$ 7/40     \$ \$ 7/40       10     \$ \$ 7/40     \$ \$ 7/40       10     \$ \$ 7/40     \$ \$ 7/40       10     \$ \$ 7/40     \$ \$ 7/40       10     \$ \$ 7/40     \$ \$ 7/40       10     \$ \$ 7/40     \$ \$ 7/40       10     \$ \$ 7/40     \$ \$ 7/40       10     \$ \$ 7/40     \$ \$ 7/40       10     \$ 7/40     \$ 7/40       10     \$ 7/40     \$ 7/40       10     \$ 7/40     \$ 7/40       10     \$ 7/40     \$ 7/40       10     \$ 7/40     \$ 7/40       10     \$ 7/40     \$ 7/40       10     \$ 7/40     \$ 7/40       10     \$ 7/40       10     \$ 7/40	C 0 8 G	71/24			1/24		2H096
1/40   521   G 0 3 F 7/40   521   40   521   40   521   40   521   40   521   40   521   40   521   40   521   40   521   40   620   50   50   50   50   50   50   50	C 0 8 K	2/00			00/9		4 J 0 0 2
1/40	C08L	83/08			3/08		4 J 0 3 6
等 全 通 3 (71) 出題人 000002060 (全 29 頁) (71) 出題人 000002060 (相比学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目 (71) 出題人 000005821 松下電路産業株式会社 大阪府門 東市大手門 真1006番1 (71) 出題人 000002200 セントラル硝子株式会社 山口県午街市大学門 真1006番1 (74) 代理人 100073304 非理士 小島 南町 (外 14	G03F	7/40	521		1/40	521	
特別2001 - 70208(P2001 - 70208)       (71)出題人 000002000         単成13年3月13日(2001.3.13)       東京都子代田区大手町二丁目(ア)出題人 000005821         松下電路業株式会社 大阪府門東市大学門其1006番1       ペアトラル硝子株式会社 山口県平台市市大学門其1006番1         (71)出版人 000002200       セントラル硝子株式会社 山口県平台市市大学中年低50203         (74)代建人 100079304         弁理士 小島 福司 (外14)			<b>长型海塘</b>	未開來 開來學		(全29頁)	最終買い扱く
情路化学工業株式会社   東京都子代田区大手町二丁目 (71) 出間人 000005821   松下電路産業株式会社 大阪府門東市大学門真1006番1 (71) 出版人 000002200 セントラル荷子株式会社 山口県午街市大学門真1006番1 (74) 代理人 100079394   非四土 小島 南町 (外14)	1)田岡衛州	_	特国2001-70208(P2001-70208)	(71)出國人	000000000		
平成13年3月13日(2001.3.13) 東京都千代田区大手町二丁目(71)出版人 000005821 松下電路産業体式会社 大阪府門東市大字門真1006番1(71)出版人 000002200 セントラル硝子体式会社 山口県宇郎市大字科宇郎25251 (74)代理人 100075304 非四土 小島 諸町 (外14)				-	信胡化学工業	朱式会社	
000005821 松下電路産業株式会社 大阪府門真市大字門真100684 000002200 セントラル硝子株式会社 山口県宇協市大字科宇邸5253 100078304 非四土 小島 福町 (外14	2) 山筑日		<b>平成13年3月13日(2001.3.13)</b>		東京都千代田	X大手町二丁	36番1号
松下電器産業株式会社 大阪府門真市大学門真1006番4 000002200 セントラル硝子株式会社 山口県宇協市大字神宇館S253 190075304 非理士 小島 福司 (外14				(71) 出國人	000005821		
大阪府門真市大学門真1006番地の00002200 セントラル硝子棒式会社 山口県宇協市大学科宇館5253 190075304 非四土 小島 福町 (外14					松下電器産業	朱式会社	
000002200 セントラル硝子株式会社 山口県宇部市大宇神宇部2523 100075304 非理士 小島 南町 (外14					大阪府門其市	大字門其1006	- 日本
セントラル硝子株式会社 山口県宇部市大字科宇部5253 100079304 非理士 小島 藩司 (外14				(71)山原(7	000002200		
山口県宇部市大学科学館52538 100079304 非理士 小島 南町 (外14					セントラル語	子株式会社	
100079304 非理士 小島 南町 (外14			•		山口県宇部市	大字种字假525	3番塩
福四 (今13				(74) 代理人	100079304		
1					护理士 小島		1名)
							ì

(54) 【発明の名称】 高分子化合物、レジスト材料及びパターン形成方法

【解決手段】 下配一般式(1)で示される繰り返し単 位を有する高分子化合物。 (57) [要約]

Ξ

(式中、Aは2価の有機基であり、このAの両端でそれ く、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭楽数4~20の環 子、フッ霖原子、紋案数1~4のアルキル基、又は炭渫 数1~4のフッ葉化されたアルキル基を示し、R1、R 状の炭化水素基を形成する。 R1、 R2、 R3 は水礬原 2、R3の内の少なくとも一つはファ業原子含む。R4 ぞれ結合する段素原子と共に、有価環式であってもよ

ける既度、解像性、及びプラズマエッチング耐性に優れ し、200nm以下、特には170nm以下の微長にお ている。従って、これらの特性より、特にF૧エキシャ

フーザーの臨光波長での吸収が小さいアジスト材料とな り得るもので、彼和でしかも基板に対して垂直なパター ンを容易に形成できる。

(修正有)

【効果】 本レジスト材料は、萬エネルギー横に感応 は酸不安定益である。)

(特許請求の範囲)

【請求項1】 下記一般式 (1) で示される繰り返し単 位を有する高分子化合物。

(年17)

ε

く、ヘテロ原子を含んでいてもよい奴索数4~20の瑕 子、フッ霧原子、炭霧数1~4のアルキル茲、又は炭霧 (式中、Aは2価の有機基であり、このAの両端でそれ 数1~4のフッ葉化されたアルキル基を示し、R1、R 比の嵌化水素基を形成する。R¹、R²、R³は水素原 1、R3の内の少なくとも一つはフッ素原子含む。R4 どれ結合する炭素原子と共に、有情環式であってもよ

【0004】KrFHキツをフーチー田フジメト社芸

【開水項2】 請水項1記載の高分子化合物を含むこと は敵不安定基である。)

を特徴とするレジスト材料。

(B) 有機溶剤、(C) 散発生剤を含有することを特徴 [請求項3] (A) 請求項1記載の高分子化合物、 とする化学増幅レジスト材料。

【開水項4】 更に、(D) 塩基性化合物を含有する制 安原3部数のアジスト材料。

【開水項5】 更に、(E) 溶解阻止剤を含有する請求 項3又は4配数のレジスト材料。

と、(3)必要に応じて加熱処理した後、現像液を用い [請求項6] (1) 請求項2乃至5のいずれか1項記 戦のレジスト材料を基板上に強布する工程と、(2)次 いで加熱処理後、フォトマスクを介して嵌長300nm 以下の高エネルギー線もしくは低子線で露光する工程

【請求項7】 請求項6において、パターン形成後、敵 案プラズマエッチングを含むエッチングにより下地の加 **工を行うレジストパターン形成方法** 

て現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成

【請求項8】 請求項6において、パターン形成後、塩 異あるいは臭粱を含むハロゲンガスによるエッチングに より下地の加工を行うレジストパターン形成方法。

[発明の詳細な説明]

[発明の風する技術分野] 本発明は、微細加工技術に適 したレジスト材料、特に化学増幅レジスト材料のペース ポリマーとして有用な高分子化合物並びにこれを含むレ ジスト材料及びこれを用いたパターン形成方法に関す

は、牧影レンズの高NA化、レジストの性能向上、短波 の高集徴化と高速度化に伴い、パターンパートの微細化 【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】LS1 が急速に進んでいる。做抑化が急速に進歩した背景に

3

**怜朋2002-268226** 

8 n m) への短嵌長化は大きな変革をもたらし、0.1 2。レジストの複解像度化、南島度化に対して、数を触 はとした化学協幅ポジ型レジスト材料(特公甲2-27 戦) は、優れた特徴を有するもので、選業外級リングラ [0003] 年に1数 (365nm) からKrF (24 8 μ m ルートのデベイスの包括も可信となってきてい 660号公報、特開昭63-27829号公領等に配 フィーに作に土流なアジスト材料となった。 **東化が挙げられる。** 

の試作も始まりの、13ミクロンルールの検討が行われ ニルフェノール米の樹脂が193nm付近に非常に強い 在の国际のため、アクリルやツクロメアフィン体の胎膜 0. 25ミクロンルールを超て、現在0. 18ミクロン ケーケの自衛行への適后、叉に0. 15ミクロンケーケ ており、緑色化の野いはまずます加速されている。Kr FからArF (193nm) への故長の短故長化は、デ **ナインケーケの殺哲穴や 0. 13 m m 以下にすることが** 切待されるが、従来用いられてきたノボラックやポリビ 吸収を持っため、アジスト用のペース機幅として用いる ことができない。透明性と、必要なドライエッチング耐 報、特別平10-10739号公報、特別平9-230 595号公镇、WO97/33198)。更に0.10 しては、透明性の确保がますます困難になり、アクリル では全く光を透過せず、シクロオレフィン系においても oた。ペンゼン配を持つポリャーは、故長160nm付 μm以下の後指化が初待できるF₂ (157nm) に関 カルボニル結合を拾ったのは強い吸収を持つことがわか 族系の樹脂が協耐された(特朗平9-73173号公 は、一般的に0.3ミクロンプロセスに使われ始め、 22 8

く、単層レジストにおいて、ベンゼン頃に代表される数 **<b><b><b> 団結合を低域することが透過率値保のための必要条件で** あることが判明した(International W ork Shop 157nm Lithograph 5, 1999)。 透過母を向上するためにはフッ葉の 森炭素2. 直結合とカルボニル基に代表される炭素砂葉2 近の透過率が若干向上するが、実用的な値にはほど遺 y MIT-LL Boston, MA May

導入が効果的であることが示され(J. Vac. S ci. Technol. B 17 (6), Nov /Dec 1999)、レジスト用に多くのフッ雑合右 ポリマーが協議された(J. Photopolyme 13 No. 4 (2000) p657-664 an d Vol. 13 No. 4 (2000) p451 - 458) が、KrF貸光におけるポリヒドロキシスチ アクリル航導体あるいはポリシクロオレフィン誘導体の レン及びその誘導体、ArF醛光におけるポリ(メタ) r Sci. and Technol. \$

【0005】一方、従来段益基板上に高アスペクト比の 透過學には及ばない。

20

-2-

Θ

施製された(特別平7-118651号公領、SP1E **れストド用シリコーン米化学増熱ポン型フジメトな料が** るポリヒドロキシベンジルシルセスキオキサンのフェノ F用としては、シクロヘキシルカルボン酸を酸不安定基 ース樹脂として使用し、これと酸発生剤とを組み合わせ ー 万柱木殻塔の一部や 1 ~ B o c 塔た保護したものを入 として、安定なアバカリ国格在クリコーンポリケーため o. 3 (1996) p435-446). 938号公镇、J. Photopolymer Sc 2)。 また、珪素含有アクリルモノマーを用いたシリコ 748号公報、特別平11-302382号公報、SP ポジ翅フジストが超繋されている(幹房早10-324 た面換したタイプのシスセスキオキサンをスースにした i. and Technol. Vol. 9 N - ン名有ポリマーも協策されている(約四平9-110 lE vol. 3333-07 (1998) p6 【0006】 ツリローソ塔元祭最臨共沙慰フ沙ストなき vol. 1925 (1993) p377等)。Ar 6 6

[1100]

位を含むポリマーの提案がなされている (SPIE v ンあるいはテトラシランペンダント型で、珪素含有率を 液の濡れ性が思いという欠点もある。そこで、トリシラ の欠点として、酸素プラズマにおけるドライエッチング 外にもなされているが (SPIE vol. 3678 以上のシラン化合物は、強い吸収があるため、導入単を ol. 3678p214, p241, p562), Ln 高め、更に珪素含有基に酸脱離性を持たせた繰り返し単 シロキサンペンダント型は、現像液をはごき易へ、現象 ポリマー主骨格の違いが理由として上げられる。また、 く、Tートッププロファイルになり易いなどの欠点があ p 4 2 0) 、 酸脱雌性能が低いため、環境安定性が低 多くすると透過率が低下するといった欠点がある。ま うことが挙げられる。これは珪素含有率が低いことと、 関佐がツバセスキギキサンボボリ ターごおくて聞いてい しながら、200mm以下の被長においては、ジシラン 【0007】アクリルペンダント型の母素合有ポリャー 酸不安定基理素を含有させるといった試みも上記以

【0008】それに対して、本出類人は原状族化木素基には異を導入した酸不安定基を認案した(物類平11-342380号)。このものは、微脱離性に優れ、Tートッププロファイルの発生などを妨止できるという長所をもっている。更に一つの原状炭化水素基内に珪素を2個以上導入してドライエッチング副性を高めることが可能である。また、珪素原子同に炭素原子を存在させ、ジジラン結合を現生させずに、ArPでの透過中を低下さ

せる心配がないという勢数も伊せ持し。

【0009】しかしながら、シリコーン名有ポリマーは 譲順化できる分だけ料層レジストに比べて透過率の面で は陥かに有利であるが、それでも被乗157nm算光に おける解象力を上げるためには根本的に透過率を上げる 必要があった。

【0010】本発明は上配要銀に応えるためになされたもので、300m以下、物にArF(193nm)、Fr(157nm)、Kra(146nm)、KrAr (134nm)、Ara(126nm)などの真空繋外光における透過車とドライエッチング開係に優れたレジスト材料、物に化学増幅レジスト材料のベースポリマーとして有用な新規高分子化合物並びにこれを含むレジスト材料及びこのレジスト材料を用いたパターン形成方法を提供することを目的とする。

[0012] 即ち、本説明は、下記高分子化合物、化学 昭編レジスト材料及びパターン形成方注を提供する。 開表項1:下記一般式(1)で示される繰り返し単位を 有する高分子化合物。

ö

(式中、Aは2何の有機基であり、このAの阿掲でそれぞれ結合する炭素原子と非に、有環環式であってもよく、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素製4~20の環状の炭化水素基を形成する。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>2</sup>は水素原子、フッ素原子、炭素製1~4のアルキル基を形成する。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は投票数1~4のアッ素化されたアルキル基を示し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>の内の少なくとも一つはフッ素原子含む。R<sup>4</sup>は触不安定基である。)

請求項2:請求項1配敵の高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。

群収項3: (A)開収項1配機の高分子化合物、(B)有機形所、 (C)般現生剤を含有することを物類とする化学増幅レジスト材料。

請求項4:更に、(D)塩基佐化合物を含有する請求項 3応載のレジスト材料。

**請求項5:更に、(E) 溶解阻止剂を含有する請求項3** 

ö

又は4記帳のレジスト材料。

Ξ

特別2002-268226

(1) 開来項2万至5のいずれか1項配敷のレジスト村料を基板上に適布する工程と、(2) 次いで加熱処理機、フォトマスクを介して設長300mm以下の高エネルギー線もしくは電子線で露光する工程と、(3) 必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを物質とするパターン形成方法。 開来項7:開来項6において、パターン形成方法、B東ブラズマエッチングを含むエッチングでは15元。

行うレジストパターン形成方形。 請求項8:請求項6において、パターン形成後、塩素あるいは臭素を含むハロゲンガスによるエッチングにより下述の加工を行うレジストパターン形成方形。

6

【0013】以下、本務明につき更に詳しく説明する。 本発明の高分子化合物は、下記一般式(1)で示される 繰り返し単位を有するものである。

[0014]

20

(式中、Aは2値の有機基であり、このAの回帰でそれぞれ結合する炭素原子と共に、有債用式であってもより、、酸素、保黄などのヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数4~20、好ましくは4~16の環状の段化水素基を形成する。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は水素原子、フッ素原子、炭素数1~4のブルキル基、又は炭素数1~4のブルキル基でにされたブルキル基を示し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>の内の少なくとも一つはブッ素原子合む。R<sup>4</sup>は酸不安定格である。)

[0017]

 $\{0016\}$  ここで、一般式 (1) における繰り返し単位として、具体的には下記式  $(1)-1\sim(1)-20$ に示すものを挙げることができる。  $\{0016\}$ 

 $\{(1/2, 6)\} = \{(1$ 

ö

(1)-16 (1)-10 (1)-20 (1

à

[0018]また、R\*の欧不安底器としては種々選底されるが、特に下配式(A-1)、(A-2)で示される基、下記式(A-3)で示される炭素製4~40の三級アルキル基、炭素製1~6のトリアルキルシリル基、炭素製4~20のオキソアルキル基等であることが好ま

-3-

+

ŏ

5

\*挙げられ、トリアルキルシリル茲として具体的には、ト ertープチルシリル基節が挙げられ、オキソアルキル

リメチルシリル基、トリエチルシリル猫、ジメチルーも **基として具体的には、3ーオキソシクロヘキシル基、4 ーメチルー2ーオキソオキサソー4ーイル점、5ーメチ** 

<u>-</u> ₹3 3

**劇状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的には** 

ープチル甚、secープチル基、tertープチル苺、

水器原子又は放案数1~18、好ましくは1~10の直 メチル茲、エチル茲、プロピル茲、イソプロピル茲、n シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2~エチルヘキ 数1~18、好ましくは1~10の酸器原子梅のヘテロ

[0021] 式 (A-2) において、R<sup>31</sup>、R<sup>32</sup>は

る。 a 1は0~6の監数である。

ルー2-オキソオキソラン-5-イル甚等が挙げられ

クロヘキシル基、1ープチルシクロヘキシル基、1ーエ 20 ロヘキセニル基、2-メチル…2~アダマンチル基等がキ 基、1, 1ージエチルプロピル基、1ーエチルシクロペ ~20、好ましくは4~15の三极アルキル基、各アル 基、炭素数4~20のオキソアルキル基又は上配−般式 (A-3) で示される基を示し、三极アルキル基として ンチル基、1-ブチルシクロペンチル基、1-エチルシ チルー2ーシクロペンテニル基、1ーエチルー2ーシク 【0020】式 (A−1) において、R³0は炭素数4 具体的には、1051-ブチル基、1051-アミル キル基がそれぞれ炭紫数1~6のトリアルキルシリル

分岐状もしくは環状のアルキル基、これらの水業原子の

原子を有してもよい1価の段化水業基を示し、直鎖状

シル基、nーオクチル基等を例示できる。Ra3は故葉

一部が木酸基、アルコキシ基、オキソ基、アミノ基、ア

ルキルアミノ基等に置換されたものを挙げることがで き、具体的には下配の置換アルキル基等が倒示できる。

+chitch -(chitchet)

[0022]

+childchildh -tchildh

好ましくは1~10の直倒状又は分岐状のアルキレン基 とR33とは環を形成してもよく、環を形成する場合に [0023] R312R32, R312R33, R32 はR³1、R³2、R³3はそれぞれ炭繁数1~18、

**ーブトキシカルボニルメチル苺、しゅりしーアミロキシ** カルボニル苺、1851-アミロキシカルボニルメチル 具体的にはしゅじしープトキシカルボニル基、しゅじし [0024] 上記式 (A-1) の酸不安定基としては、 1, 1ージエチルプロピルオキシカルボニルメチル払、 基、1、1 - ジェチルプロピルオキシカルボニル基、

1 - エチルンクロペンチルオキシカルボニル基、1 - エ

チルー2ーシクロペンテニルオキシカルボニル基、1ー エチルー 2ーンクロペンテニルオキシカルボニルメチル 基、1ーエトキシエトキシカルボニルメチル基、2ーテ トラヒドロピラニルオキシカルポニルメチル基、2ーテ トラヒドロフラニルオキシカルボニルメチル基勢が倒示 チルシクロペンチルオキシカルボニルメチル甚、1ーエ 2

【0025】更に、下記式 (A−1) −1~ (A−1) - 9 で示される置換基を挙げることもできる。

[0026]

**時間2002-268226** 

森数1~10の直鎖状、分核状もしくは環状のアルキル [0027] ここで、R37は互いに同一又は異種の故 基、又は鼓繋数6~20のアリール基、R38は水繋原

[0029]上記式(A-2)で示される敬不安定基の

\*基、又は段素数6~20のアリール話である。

うち、直鎖状又は分岐状のものとしては、下配式(Aー 2) -1~ (A-2) -23のものを例示することがで [0028]また、R39は五いに同一又は異磁の炭幣 20 [0030] (K9) 数2~10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル \* 子、又は炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状

-CH2-O-CH2-CH -CH-0-(CH)3-CH, -CH3-0-CH-CH, £ 0 5

4-0-4

-c+-0-(CH2)2-CH3

3 (A-2)-18 特開2002-268226

€

特別2002-268226

2 b) で表される酸不安定基によってベース樹脂が分子 テトラヒドロピランー2ーイル協、2-メチルテトラヒ イル基、2-メチルテトラヒドロフラン-2-イル基、 関あるいは分子内架橋されていてもよい。 うち、頃状のものとしては、テトラヒドロフランー2ー [0033]また、一般式 (A-2a) あるいは (A-ドロプランー2-イグ概算が表げられる。 [0034] [0032]上記式 (A-2) で示される酸不安定基の

(A-2a)

**炭素数1~10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキレン** 8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。R42は す。又は、R40とR41は結合して環を形成してもよ 数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示 く、頭を形成する場合にはR40、R41は炭素数1~ 【0035】式中、R40、R41は水素原子又は炭素

> **結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、カ** 甚、芳香族以化水業甚又はヘテロ環基を示し、これらの ONH-を示す。 V. BIT-CO-O-, -NHCO-O-XIT-NHC ルポニル甚又はフッ素原子によって價後されていてもよ **基はヘテロ原子を介在してもよく、又はその炭素原子に** の炭素数1~50の胎肪抜もしくは脂環式飽和炭化水素 の腔数、cは1~7の整数である。Aは、(c+1)値 热、b、dは0又は1~10、好ましくは0又は1~5

20 又はハロゲン原子によって置換されていてもよい。ま る水素原子の一部が水酸甚、カルボキシル甚、アシル基 原子を介在していてもよく、またその故素原子に結合す 数6~30のアリーレン基であり、これらの基はヘテロ 甚、アルキハトリイル茲、アルキルテトライル基、段素 素数1~20の直鎖状、分岐状又は原状のアルキレン 【0036】この場合、好ましくは、Aは2~4個の皮 た、cは好ましくは1~3の概数である。

(A-2b)

2) -24~ (A-2) -31のものが挙げられる。 れる架構型アセタール基は、具体的には下記式(A-[0037]一般式 (A-2a)、 (A-2b) で示さ

[0038]

(化12)

ö

数3~20の頃を形成してもよい。 しては、tertープチル基、トリエチルカルビル基、 【0040】式 (A-3) に示される三級アルキル基と 30 【0042】 [1213]

[0039] 次に、式 (A-3) においてR<sup>34</sup>、R CH, CHOCHOLO CH сно-анденданданд-о-ан-ено дн, сно-аңсңосқоқондоқсңго-ан-Сн<sub>2</sub>-осн +00-404-00/ 643 1ーエチルノルボコル基、1ーメチルシクロヘキシル ることもできる。 tertーアミル基等を挙げることができる。 (A-2)-31 (A-2)-25 (A-2)-24 (A-2)-28 (A-2)-28 (A-2)-27 (A-2)-28 (A-2)-30

互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に、炭素 R34 & R38 , R34 & R38 , R38 & R38 & R38 & R38 硫黄、窒素、フッ素などのヘテロ原子を含んでもよく、 は環状のアルキル基等の1価炭化水素基であり、酸素 36、R39は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしく

拠、1ーエチルンクロベンチル期、2ー(2ーメチル) す式 (A−3) −1~ (A−3) −18を具体的に挙げ アダマンチル甚、2-(2-エチル)アダマンチル基、 【0041】また、三級アルキル基としては、下記に示

-

(

(A.3)-11

A-3)-15

(A-3)-17

又は環状のアルキル基、又は炭素数6~20のフェニル ル基を示す。 K・6 は放棄数 6~20のフェニル基等の 又は炭素数1~20の直倒状、分岐状叉は環状のアルキ R43は同一又は異極の炭素数1~8の直鎖状、分岐状 [0043] 式 (A-3) -1~ (A-3) -18中、 **基等のアリール基を示す。R44、R40は水繋原子、** アリール基を示す。

は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアル - 2 0 に示すように、2 価以上のアルキレン基、アリー **独架原子や硫茵原子、窒素原子などのヘテロ原子を含ん** [0044] 更に下配式 (A-3) -19、(A-3) レン基であるR 4 7 を含んで、ポリャーの分子内あるい 9. (A-3) -20中、K43は前述と同様、R47 キレン基、又はフェニレン基等のアリーレン基を示し、 は分子間が架備されていてもよい。式 (A-3)-1 でいてもよい。 b1は1~3の整数である。

0045 (化14) ž

(A-3)-19

(A-3)-20

R³のは酸素、窒素、硫黄などのヘテロ原子を有してい てもよく、具体的には下配式 (A) -1~ (A) -7に [0046] 更に、式 (A−3) 中のR³4、R³5、 示すものを挙げることができる。

[0047]式(A-1)、(A-2)、(A-3)中 フェニル基、pーエチルフェニル基、pーメトキシフェ ニル基等のアルコキシ置換フェニル基等の非置換又は置 換アリール基、ペンジル基、フェネチル基等のアラルキ 国の水業原子が酸素原子で置換されてカルボニル基を形 **哎する下記式(A)−1~(A)−7で示されるような** アルキル基、あるいは式 (A) -8、 (A) -9で示さ ル基等や、これらの基に酸素原子を有する、あるいは炭 **案原子に結合する水素原子が水酸基に置換されたり、2** のR30、R33、R36は、フェニル基、pーメチル れるオキソアルキル甚を挙げることができる。

33

[0048]

**特間2002-268226** +CH, ),O(CH,),CH, 9 \$ <del>\*\*</del> \*\*\* +C+, ),O(C+,),O+ ₹

[0049]また、敵不安定基として用いられる各アル は、3ーオキソシクロヘキシル基、下配式で示される基 キル基がそれぞれ炭素数1~6のトリアルキルシリル基 【0050】 炭穀数4~20のオキソアルキル茲として としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、 tertーブチルジメチルシリル基等が挙げられる。 が挙げられる。

性の観点から部分置換が好ましく、10~90モル%が 好ましく用いられ、更に好ましくは20~70モル%で

【0054】本発明の高分子化合物において、上記数不 安定基による置換率は、アルカリ溶解性、現像液の固れ

\* (式中、R1、R2、R3は上記と同じ。)

[0051] [47]

ンあるいはトリアルコキシシランモノャーを合成し、加 水分解反応によって高分子化する方法を挙げることがで きる。虹合時フッ群化ヒドロキツスチレンペンダントト ル基はアセチル基、あるいはアルコキシ基で保護してお き皿合後に脱離する。その後酸不安定茲でフッ器化ヒド

22

リクロロシラン又はトリアルコキシシランのヒドロキシ

マーのヒドロキン基を国換することによって導入しても よく、上記例のように重合後のポリマーのヒドロキシ基

ロキシスチレンを保護する。 酸不安定基は重合前のモノ

[0055] 上配高分子化合物を製造する場合、一例と

して、一般的には下配合成方法によってトリクロロシラ

[0052] 本発用の高分子化合物は、上記式 (1) の 単位を有することができる。

単位に加えて、下配一般式(1')で示される繰り返し [0053]

[0056]

森化アルコールを含む繰り返し単位を共重合させること [0058] tπ85. 【0057】本発明の高分子化合物は、式(1)の単位 ここで、Xは単結合、あるいはメチレン基、エチレン

基、酸素原子、硫黄原子である。

に加え、アルカリ溶解性、透明性、密着性などの向上の ために下記式 (2) -1~ (2) -24に示されるフッ

[(1, 1, 9]

-10

[0063]

[{| 23|

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

(12)

-12-

Toos &

or tage

[0000]

0064

-13-

3

(<u>2</u>) (3)-61 #繰り返し単位を含ませることもできる。 (3)-82 [0067]

(3)-70

ハキル払めるいはフッ繋化アルキルがペンダントされた\* 化のために下記式(4)-1~(4)-4に示されるア 【0066】更に、透明性向上、あるいは分子量の最適

( \$iO<sub>30</sub> ), (\$10<sub>22</sub>), (O<sub>12</sub>\$R'\$10<sub>12</sub>),

のアルキル搭であり、置換のアルキル搭としては、フッ 素化されたアルキル癌が挙げられる。c~!は、O≦c 分岐状もしくは頭状の非確後又は腫換の炭素数1~10 <1、0≦d<1、0≦e<1、0≦f<1の範囲であ 【0068】 (式中、R3は炭素数1~20の直鎖状、

子量は、1,000~100,000、好ましくは1, 500~50. 000TB5. 【0069】なお、本発明の高分子化合物の頂最平均分

ジスト材料のベース使脂として好適に用いられる。この **勢に元料福温フジストがだ、そりむけ元学経過ボン慰フ** 【0070】本発明の高分子化合物は、レジスト材料 ö

40 上記高分子化合物からなるベース樹脂、 (B) 酸発生 加止剤、(E) 塩基性化合物を含むものとすることがで 剤、(C)有機溶剤を含み、更に好ましくは(D)溶剤 場合、木発明の化学増幅ポジ型レジスト材料は、(A)

げられる。 ステル誘導体、イミドーイルスルポネート誘導体等が着 体、コトロベンジルスルホネート誘導体、スルホン酸エ 式(7)のジアソメタン誘導体、式(8)のグリオキシ る酸発生剂としては、下記一般式 (6) のオニウム塩 ム醇導体、Bーケトスルホン誘導体、ジスルホン誘導 【0071】ここで、本発明のレジスト材料で使用され

> 基を表し、M+はヨードニウム、スルホニウムを表し、 6~12のアリール甚又は炭素数7~12のアラルキル K-は非求核性対向イオンを表し、cは2又は3であ ~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル甚、炭素器 (但し、Rº1は同一でも異なっていてもよい炭素数1 [0072] (R<sup>61</sup>) «M+K-

求核性対向イオンとしては塩化物イオン、奥化物イオン ル基、エチルフェニル基、4-tort-ブチルフェニ キシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチル ー tertープトキシフェニル甚、mーtertープト 175tts. ト、プタンスルホネート等のアルキルスルホネートが着 ンスプポポート邸のアシーグスグポポート、メシフー ホオート、2,3,4,5,6ーペンタフルオロベンセ ト、ベンゼンスパポポート、4-フパギロベンゼンスパ ポポート時のフバギロアグネバスグポポート、 トシワー フルオロエタンスルホネート、ノナフルオログタンスル 砕のくワイドイギン、トリレフート、1・1・1ートリ はベンジル甚、フェネチル基等が挙げられる。K-の非 アルキルフェニル基が挙げられる。 アラルキル甚として ル基、4-プチルフェニル甚、ジメチルフェニル基等の フェニル甚、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニ 嬉、oーメトキシフェニル猫、エトキシフェニル猫、p 基、pーメトキシフェニル塔、mーメトキシフェニル チル基等が挙げられる。 アリール甚としてはフェニル ーオキソシクロヘキシル堪、ノルボルニル槌、アダヤン チル基、プロピル基、プチル基、シクロヘキシル基、 2 【0013】R\*1のアルギル揺としてはメチル揺、エ

【化27】

[0074]

R<sup>63</sup>...50<sub>2</sub>....50<sub>2</sub>....80<sub>2</sub>....R<sup>63</sup>

**グサル語を数す。)** 基又はハロゲン化アリール基又は炭素数7~12のアラ 又はハロゲン化アルキル基、炭素数 6~1 2のアリール 炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基 (但し、R<sup>83</sup>、R<sup>83</sup>は同一でも異なっていてもよい

pートルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p ス(pーtertープトキシフェニル)スルホニウム、 コルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリ

メチルフェニル甚、3ーメチルフェニル甚、4ーメチル ープトキシフェニル勘算のアルコキシフェニル勘、2-基、pーtertープトキシフェニル紙、mーtert エニル語、0ーメトキシフェニル語、エトキシフェニル フェニル塔、pーメトキシフェニル塔、mーメトキシフ フルオロブチル基等が挙げられる。アリール甚としては オロエチル基、2, 2, 2ートリクロロエチル基、ノナ としてはトリフルオロメチル基、2, 2, 2ートリフル アタマンチル黒等が挙げられる。 ハロゲン化アルキル島 クロベンチパ嬉、シクロヘキシパ堪、ノパポパニパ濫、 ル甚、エチル甚、プロピル甚、プチル甚、アミル県、シ [0075] R\*2、R\*3のアルキル基としてはメチ

特開2002-268226

フェニル勘、エチルフェニル基、4ーtertープチル

が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェ 基、2、3、4、5、6ーペンタフルオロフェニル基等 基等のアルキルフェニル基が挙げられる。 ハロゲン化ア フェニル基、4ープチルフェニル基、ジメチルフェニル **ポチル基等が挙げられる。** リール基としてはフルオロフェニル甚、クロロフェニル

[0076]

6 RM - 80, -0- N- C-C-N-0-80, -RM

それぞれ炭素数1~6の直儺状又は分枝状のアルキレン てもよく、頭状構造を形成する場合、R58、R50は 患を表す。) た、Roo、Rooは互いに結合して環状構造を形成し リール基又は炭素数1~12のアラルキル基を衰す。 キル基、仮葉数6~12のアリール基又はハロゲン化ア 朝状、分岐状又は頭状のアルキル基又はハロゲン化アル (但し、Rº4、Rº8、Rº8は炭素数1~12の直

ö ードリウム、pートルエンスルホン酸(pーtertー ルヨードニウム、pートルエンスルホン酸ジフェニルヨ ルホン酸ビス(pーtertープトキシフェニル)フェ ルオロメタンスルホン数(pーtertーグトホシフェ ロメタンスグボン駅トリフェニグスグボニウム、トリフ プトキシフェニル) フェニルヨードニウム、トリフルオ スルホン酸(pーtertープトキシフェニル)フェニ ルボン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルポロメタン フン塔、ブチワン甚、ヘキウフン基等が希げられる。 アルキワン基としてはメチワン基、エチワン基、プロア ものと同様の基が挙げられる。なお、R®®、R®®の 基、ブラルキル基としては、R®2、R®2で説明した ロゲン化アバネバ湖、アリーバ湖、ベロゲン化アリーバ 【0077】R54、R55、R55のアルギル基、ハ ニル) ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンス 【0018】具体的には、例えばトリフルオロメタンス

30 キシルメチル (2ーオキンシクロヘキシル) スルホコウ ル)ジフェニルスルホニウム、pートルエンスルホン酸 **パポン酸ツクロヘキツパメチパ (2ーギキンツクロヘキ** ホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンス ホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタン ホコウム、pートルエンスルホン酸トリス (pーter シル) メパポリウム、pートグエンスグポン酸シクロへ スパホン酸トリメチパスパホニウム、pートパエンスパ タンスルホン殴トリフェニルスルホニウム、ブタンスル 1ープトキシフェニル) スルホニウム、ノナフルオロフ ビス(pーtertープトキシフェニル)フェニルスル ートグエンスグホン数(pーtertーグトキシフェル

£.

20 スルボーウム、トリンルオロメタンスルボン類ジンクロ 散ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム等のオニウム ス (イソプロピルスルホニル) ジアソメタン、ピス (1 - (tert-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、1-ム、トリンルオロメタンスルホン殻ジメチルフェニルス **ケボニウム、ロートルエンスルホン殻シメチルフェーア** へキシルフェニルスルボニウム、pートルエンスルホン (ロートルエンスルホニル) ジアゾメタン、ピス (キツ レンスルホニル) ジアンメタン、ピス(シクロヘキツル スルホニル) ジアゾメタン、ピス (シクロペンチルスル ジアンメタン、ピス (インブチルスルホニル) ジアンメ ン、ピス(nープロピルスルホニル)ジアソメタン、ピ oriーブチルスルホニル) ジアンメタン、ピス (nー アミルスルホニル) ジアソメタン、ピス (インアミルス ルホニル) ジアソメタン、ピス (secーアミルスルホ **ニル) ジアソメタン、ピス(tertーアミルスルホニ** シクロヘキシルスルホニルー1ー (1ertーアミルス ルホニル) ジアゾメタン、1-tert-アミルスルホ シム、アスーゥー(ロートかエンスがボニル)-a-ジ シクロヘキシルグリオキシム、ピスーoー (pートルコ ム、ピスーゥー(pートルエンスルホニル)-2-メチ ル)ジアゾメタン、1ーシクロヘキシルスルホニルー1 ニルー1ー(1011ーブチルスルホニル)ジアソメタ ン毎のジアンメタン誘導体、ピスーoー(p ートルエン (pートルエンスルホニル) ーュージフェニルグリオキ ム、ピスーロー(nーブタンスルホニル)-α-ジフェ リオキシム、ピスーo- (nーブタンスルホニル) -2 **しol (メタンスルホニル) ーaージメチルグリオキシ** -ジメチルグリオキシム、ピスーゥー (1, 1, 1ート リフルオロエタンスルホニル) ーロージメチルグリオキ ホニル) ジアゾメタン、ピス·(n+ブチルスルホニル) スルホニル) ーαージメチルグリオキシム、ピスーロー ルー3, 4ーペンタンジオングリオキシム、ピスー٥ー ル) ーロージシクロヘキシルグリオキシム、ピスーロー しメサルー3, 4~ペンタンジオングリオキシム、ピス ム、ピスーoー(トリフルオロメタンスルホニル)ーα クタンスルホニル) ーロージメチルグリオキシム、ピス (n-ブタンスルホニル) -2, 3-ペンタンジオング シム、ピスーゥー(tertーブタンスルボニル)ーα ージメチルグリオキシム、ピスーoー (パーフルオロオ 塩、ピス (ペンゼンスルホニル) ジアンメタン、ピス タン、ピス(80cーブチルスルホニル)ジアソメタ (nーブタンスルホニル) - aージメチルグリオキシ ソスルホニル) -2, 3-ペンタンジオングリオキツ ニルグリオキシム、ピスーoー (nープタンスルホニ

しジメチルグリオキシム、ピスーoー (キシレンスルホ **Iル) ーロージメチルグリオキシム、ピスーロー (カン** リオキシム誘導体、2 -シクロヘキシルカルポニル-2 - (p-トルエンスルボニル) プロパン、2ーイソプロ パン等のB-ケトスルホン誘導体、ジフェニルジスルホ ファースルホニル) -a-ジメチルグリオキシム等のグ ピルカルポニルー2ー (pートルエンスルホニル) プロ **体、ロートルエンスルホン数2, 6ージニトロスンジ** ン、ジシクロへキシルジスルホン等のジスルホン誘導

**ガ、ロートグエンスグボン数2,4ージニトロスンジグ** 3ートリス (トリフルオロメタンスルホニルオキシ) ベ tertープトキシフェニル) スルホニウム、ロートル 等のニトロベンジルスルホネート誘導体、1,2,3ー ンゼン、1, 2, 3ートリス (ロートルエンスルホニル ルイミドーイルートリフレート、フタルイミドーイルー トツワート、5-ノルボルネソー2,31シカルボキツ 3ージセグボキシイミドーイガートシワート、6ーノガ 体等が挙げられるが、トリフルオロメタンスルホン酸ト 殻(pーtertーブトキシフェニル)ジフェニルスル エンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ロートルエ ンスルホン酸 (pーtertープトキシフェニル) ジフ (p-tertープトキシフェニル) スルホニウム毎の ソ、ピス(ロートルエンスルホニル)ジアンメタン、ピ トリス (メタンスルホニルオキシ) ベンゼン、1, 2, オキシ)ペンゼン毎のスルホン酸エステル誘導体、フタ **ボケキソー2,3ージカケボキツイミドーイガーnーン** チルスルホネート等のイミドーイルースルホネート誘導 リフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン ホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(ロー イミドーイルートリフレート、5ーノルボルネンー2、 **エニルスルホニウム、ロートルエンスルホン酸トリス** オニウム塩、ピス (ベンゼンスルホニル) ジアゾメタ

チルスルホニル)ジアソメタン、ピス(secーブチル スルホニル) ジアソメタン、ピス (nープロピルスルホ (ローブチルスかおニル) ジアンメタン、ピス (インブ ジアゾメタン、ピス(tertーブチルスルホニル)ジ トルコンスルホニル)・ロージメチルグリオキシム、ピ オキシム等のグリオキシム誘導体、ナフトキノンジアジ ドスルホン酸エステル誘導体が好ましく用いられる。な お、上配敵発生剤は1種を単独で又は2種以上を組み合 わせて用いることができる。オニウム塩は矩形性向上効 果に優れ、ジアゾメタン誘導体及びグリオキシム誘導体 アンメタン毎のジアンメタン誘導体、ピスーoー(b-スーo-(n-ブタンスルホニル)-a-ジメチルグリ **北定在改低域効果に優れるが、両者を組み合わせること ニル) ジアンメタン、ピス (イソプロピルスルホニル)** ス (シクロヘキシルスルホニル) ジアソメタン、ピス こより、プロファイルの協関監を行うことが可能であ

【0079】 酸発生剤の配合量は、全ペース樹脂100 S

o- (p-tertーブチルペンゼンスルホニル) - a

センスルホニル) ーュージメチルグリオキシム、ピスー

リオキシム、アスーゥー (ベンガンスケホニケ) ーュー ジメチルグリオキシム、ピスーo- (pーフルオロベン

- 0 - (ツクロヘキサンスルホニル) - ロージメチルグ

3 節 (重量節、以下同じ) に対して0. 2~50節、特に ないと露光時の酸発生量が少なく、慰疫及び解像力が劣 る場合があり、50部を超えるとレジストの透過率が低 0. 5~40部とすることが好ましく、0. 2部に微た 下し、解像力が劣る場合がある。

キシー2ープロパノール、乳酸エチルの他、安全溶剤で 【0080】本発明のレジスト材料で使用される有機路 別としては、穀発生剤、ペース樹脂、溶解阻止剤等が溶 解可能な有機溶媒であればいずれでもよい。このような 2-n-アミルケトン毎のケトン類、3-メトキシブタ トキシー2ープロパノール、1ーエトキシー2ープロパ ル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレ 有機溶剤としては、例えばシクロヘキサノン、メチルー ノール、ヨーメチルーヨーメトキシブタノール、1ーメ ノーケ毎のアルコール類、プロピアングリコーケモノメ ングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコー **ルジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエ ーテル苺のエーテル類、プロピレングリコールモノメチ** ルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチ ル、酢酸ブチル、3-メトキシブロピオン酸メチル、3 ル、プロピオン数18r1-ブチル、プロピレングリコ ールーモノー t e r t ーブチルエーテルアセテート結の エステル類が挙げられ、これらの 1 種を単独で又は 2 種 以上を組合して使用することができるが、これらに限定 されるものではない。本題明では、これらの有機溶剤の いるジエチレングリコールジメチルエーテルや1ーエト あるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテー 中でもレジスト成分中の敵発生剤の溶解性が最も優れて ルエーテルアセテート、乳酸エチル、ピルピン酸エチ チルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテ ーエトキンプロピオン酸エチル、酢酸しer t ーブチ ト及びその混合溶剤が好ましく使用される。

[0081] 本発明のレジスト材料で使用される溶解阻 [0082] 分子量2, 500以下のフェノールあるい はカルボン酸誘導体としては、4, 4' - (1-メチル エチリデン) ピスフェノール、[1, 1' ーピフェニル ル) 4, 4' ージオール]、3, 3', 5, 5' ーテト 止剤としては、酸の作用によりアルカリ現像液への溶解 メチルフェノール] 、4..4~ピス(4゜ーヒドロキン メタン、1, 1, 1ートリス (4' ーヒドロキシフェニ 500以下の低分子由フェノールあるいはカルボン殻隊 導体の一部あるいは全部を敬に不安定な置換基で置換し - 4, 4' -ジオール] 2, 2' - メチレンピス [4 -ル) エタン、1, 1, 2ートリス (4' ーヒドロキシフ **ェニル) エタン、フェノールフタレイン、チモールフタ** フェニル) 吉草酸、トリス (4ーヒドロキシフェニル) 性が変化する分子量3,000以下の化合物、特に2, 1) ~ (A-8) と同様なものを用いることができる。 た化合物を挙げることができる。酸不安定基は(Aー レイン、3、3、一ジフルオロ[(1, 1' ピフェニ

**怜閒2002-268226** 

ラフルオロ [ (1, 1' ーピフェニル) ー4, 4' ージ オール]、4, 4' - [2, 2, 2-トリフルオロー1 ル]、2、2、一メチレンピス [4ーフルオロフェノー ル]、4,4,-イソプロピリデンビス [2-フルオロ フェノール] 、シクロヘキシリゲンピス [2ーフルオロ メチレン] ピス [2-フルオロフェノール] 、4, 4" フェノール]、4,4'-[(4ーフルオロフェニル) ル、4, 4' ーメチレンピス [2ーフルオロフェノー - (トリフルオロメチル) エチリデン] ピスフェノー ーメチレンピス[2,6ージフルオロフェノール]、

-4-フルオロフェノール、2, 6-ビス [ (4-ヒド 等が挙げられ、敵に不安定な置換基としては、上配と関 ロキシー3-フルオロフェニル〉メサル] ー4-フルオ ヒドロキシフェニル) メチル] ー6-メチルフェノール ロフェノール、2, 4ーピス [ (3ーヒドロキシー4ー [ (2ーヒドロキシー5ーフルオロフェニル) メチル] 4, 4' - (4-7ルオロフェニル) メチレンピス [2, 6ージフルオロフェノール], 2, 6ーピス 傾のものが挙げられる。

- ピフェニル) - 4, 4' - ジー t - ブトキシカルボニ **ニル) メタン、ピス (4-tertープトキシカルボニ** (トリフルオロメチル) エチリデン] ピスフェノールー (2' ーテトラヒドロピラニルオキシ) フェニル) メタ フェニル) メタン、ピス (4ー tertープトキシフェ ルオキシフェニル) メタン、ピス (4ー1 or 1ープト ル) プロパン、4, 4ーピス (4' - (2'' -テトラ は、3、3、、6、5、一テトラフルオロ [ (1, 1' n) メタン、2, 2ーピス (4' - (2' ' ーチトラヒ ェニル) プロパン、2、2ーピス(4'ーtertーブ ピス (4ーtert-ブトキツカルボニルメチルオキツ フェニル) プロパン、2、2ーピス(4' - (1''' -エトキシエトキシ) フェニル) プロパン、2、2ーピス ヒドロピシニルオキン) フェニル) 古草做しer 1ーブ チル、4, 4ーピス (4' - (2'' -テトラヒドロフ ン、ピス (4- (2' -テトラヒドロフラニルオキン) (4- (1' -エトキシエトキシ) フェニル) メタン、 プロパン、2, 2 - ビス (4' - 1 o r t - ブトキシン トキシカルボールオキシフェール) プロパン、2、2ー [0083] 好遊に用いられる俗解阻止剤の例として ル]、4、4、一[2, 2, 2ートリフルオロー1ー ドロピラニルオキシ))プロパン、2, 2ーピス (4' - (2' ' ーテトラヒドロフラニルオキシ) フェニル) 4, 4' ージー1ーブトキシカルボニル、ピス(4ー ピス (4- (1' -エトキシプロピルオキシ) フェニ (4' - (1' ' -エトキンプロピルオキン) フェニ キシカルボニルメチルオキシフェニル) メタン、ピス ラニルオキシ) フェニル) 吉草酸tort-ブチル 8 \$

4, 4ーピス (4, – teri—ブトキシフェニル) 古 ブトキシカルボニルオキシフェニル) 古草酸16r1ー

草敬しの にーブチル、4、4ーピス(4ー1のパしー

20

プチル、4. 4ーピス(4'ーtertープトキシカルボニルメチルオキシフェニル) 古墳酸tertープデル、4. 4ーピス(4'ー(1''ーエトキシエトキシ)フェニル) 古墳酸tertープチル、4. 4ーピス(4'ー(1''ーエトキシプロピルオキシ)フェニル) 古墳酸tertープチル、トリス(4ー(2'ーテトラにドロピラニルオキシ)フェニル)メタン、トリス(4ー(2'ーテトラにドロプラニルオキシ)フェニル)メタン、トリス(4ー(2'ーテトラにドロプラニルオキシ)フェニル)メタン、トリス(4ー(2'ーテトラにドロプラニルオキシ)フェニル)メタン、トリス(4ーtertープトキシカルボニ 10

エステル、〔1, 1' ービシクロヘキシルー 3, 3', エトキシ) フェニル) エタン、1、1、2ートリス エタン、1, 1, 2ートリス (4' - (1' -エトキシ ェニル) メタン、1、1、2ートリス(4'ー(2'′ **万] 軽が料プられる。** ール殻— t ープチバエステバ、アダケンタンカバボン陸 エステル、コール酸ーt-ブチルエステル、デオキシコ ヒドロナフタワンー 2、6 ージカグボン酸ー 1 ープチブ シクロヘキサンカルボン酸ー ιーブチルエステル、デカ エタン、2ートリフルオロメチルペンポンカルボン酸 tertープトキシカルボニルメチルオキシフェニル) オキシフェニル) エタン、1、1、2ートリス(4'ー ラニハオキシ) フェニル) エタン、1、1、2ートリス 1, 1, 2ートリス (4' - (2' ' -テトラヒドロフ ン、トリス(4ー(1'ーエトキシプロビルオキシ)フ ス(4ー(1'ーエトキシエトキシ)フェニル)メタ ハオキシフェニル) メタン、トリス(4-tert-フ 4, 4'ーテトラカルボン殻テトラーt-ブチルエスラ ー t ープチルエステル、アダマンタン酢酸ー t ープチル 1、1ー t ープチルエステル、2 ートリフルオロメチル ーテトラヒドログラコルオキシ) フェニル) エタン、 トキシカアボニグギキシメアプレメニグ) メタン、トリ (4' - (1' - エトキシプロアルギキシ) フェニル) 1、2ートリス(4'ーtertープトキシカルボニル (4' -tert-プトキシフェニル) エタン、1.

【0084】本処界のレジスト材料中における溶解阻止 熱の底が重としては、レジスト材料中のベース排頭10 の飲に対して20節以下、好ましくは15節以下である。20節より多いとモノマー成分が増えるためレジスト材料の更熟性が低下する。

【10085】また、本郊町のレジスト材料で使用する塩基性化合物は、段彩生剤より現生する段がレジスト膜中に拡散する際の拡散速度を抑制することができる化合物が適しており、このような塩素性化合物の配合により、レジスト膜中での酸の拡散速度が抑制されて解像度が向上し、腐光後の感度変化を抑制したり、基板や環境保存性を少なくし、露光分浴度やパターンプロファイル等を向上することができる(勢間平5-232706号、同5-249683号、同5-15823号、同5-2893

22号、同5-289340号公復尊配敷)。
[0086]にのような塩基性化合物としては、第一級、第二級、第三級の間別級アミン類、混成アミン類、 数の第二級、第三級の間別級アミン類、混成アミン類、 数奇級アミン類、複素銀アミン類、カルボキン基を有す る合質素化合物、スルホニル基を有する合質素化合物、 ヒドロキン基を有する合質素化合物、ヒドロキシフェニ ル芸を有する合質素化合物、アルロール性合質素化合物、 の、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられるが、物

ン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、 ミン、トリインプチルアミン、トリーsecープチルア メチルアミン、トリエチルアミン、トリーnープロピル ルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシ チルアミン、ジインブチルアミン、ジーsecーブチル ン類として、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジーロ アミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラ アミン、シクロベンチルアミン、ヘキシルアミン、シク レンジアミン、N, N, N', N'ーテトラメチルテト セチルアミン、N, N, N', N' -テトラメチルメチ アミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリ アミン、トリインプロピルアミン、トリーロープチルア ンジプミン、N,N-ジメチルテトラエチレンベンタミ ージメチルメチレンジアミン、N, Nージメチルエチレ ハアミン、ジドデシハアミン、ジセチハアミン、N, N アミン、ジベンチラアミン、ジックロベンチラアミン、 **ドチワンベンタミン等が例示され、第二級の胎肪放アミ** ロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、 1-プチルアミン、ペンチルアミン、1er1-アミル ン、インプチルアミン、secープチルアミン、ter ロピルアミン、インプロピルアミン、ローブチルアミ て、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、ローフ 【0087】具体的には、第一級の脂肪疲アミン類とし ワエチフンベンタベン等が何序される。 レンジアミン、N, N, N', N'ーテトラメチルエチ ミン、トリベンチルアミン、トリシクロベンチルアミ ン尊が何斥され、第三級の旧助版アミン類として、トリ ジヘキシスアミン、ジシクロヘキシスアミン、ジヘブチ ープロピッアミン、ジインプロピッアミン、ジーn-フ ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチル トリヘプチグアミン、トリオクチグアミン、トリノニグ

> **ガアロリドン母)、 イミダンリン影楽体、イミダンリン** ル、1ーメチルピロール、2、4ージメチルピロール、 シン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラ 0ーフェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノ 誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1, 1 リジン誘導体、カルバソール誘導体、フェナントリジン サリン精導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテ 誘導体、シンノリン誘導体、キナンリン誘導体、キノキ 導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体(例えばキノ 誘導体、インインドース誘導体、1 Hーインダンース原 体、アベラジン影導体、ホルホリン誘導体、インドール **ソリン影導存、アリンリジン影導存、アペリジン影導** ジン誘導体、アリミジン誘導体、アラジン誘導体、アラ アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等)、ピリタ ニハビリジン、2- (1-エチハプロアル) ピリジン、 ジン、4ーピロリジノビリジン、1ーメチルー4ーフェ ピリジン、ジメトキシピリジン、1ーメチルー2ーピリ ジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、ブトキシ ジン、4ーtertープチルビリジン、ジフェニルビリ ン、フェニルピリジン、3ーメチルー2ーフェニルピリ **ルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジ** リジン、4-(1-プチパペンチパ)ピリジン、ジメチ リジン、エチルビリジン、プロピルビリジン、プチルビ ジン、N-メチルだロリジン、だロリジノン、N-メチ 誘導体、ピロリン誘導体(例えばピロリン、2ーメテル ェニルイミタソール等)、ピラソール驃導体、フラザン ソーワ、4ーメチガイミダソーグ、4ーメチガー2ーフ ソチアソール等)、イミダソール誘導体(例えばイミダ ソール等)、チアソール誘導体(例えばチアソール、イ オキサゾール誘導体(例えばオキサゾール、インオキサ 2、 5ージメチバアローバ、Nーメチバアローバ学)、 レン、ピロール誘導体(例えばピロール、2HIピロー フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタ ミン、メチグジフェニグアミン、トリフェニグアミン、 ジメチバトバイジン等)、 ジフェーバ(pートリゾ) ア ニトロアニリン、3、6ージニトロアニリン、N. N-トロアニリン、2、4ージニトロアニリン、2、6ージ ツス続導体、ウリジン誘導体等が例示される。 リン、3ーキノリンカド共二トリテ粋)、 インキノリン ン製製杯、アコジン製製杯(宮北瓜アコジン、メルテア -1-アロリソ等)、アロリジン誘導体(例えばアロリ

【0089】更に、カルボキジ基を有する合意集化合物としては、例えばアミノ安息呑酸、インドールカルボン酸、アミンの飲場体(例えばニュチン酸、アラニン、アルギニン、アメバラギン酸、グルタミン酸、グリジン、ヒスチジン、インロイジン、グリウルロイジン、ロイジン、グリカイコン、フェニルアラニン、ストボニン、リジン、メチボニン、フェニルアラニン、ストボニン、リジン、メードニン、フェニルアラニン、ストボニン、フェニルアラニン、ストボニンで、カボの流され、スルホニル基を有する合意業化合物として3ードリジンスルホン酸、pートルエンスル合物として3ードリジンスルホン酸、pートルエンスル

38 ホン酸アリジニウム等が関示され、ヒドロキシ基を4 る合質素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する合意

特別2002-268226

ール、3ーアミノー1ープロパノール、4ーアミノー1 エチルエタノールアミン、トリインプロパノールアミ 1ーメチルー2ーピロリジンエタノール、1ーアジリジ ン、2-(2-ヒドロキツエチル) ピリジン、1-(2 ン、2、2' ーイミノジエタノール、2ーアミノエタノ ルアミン、Nーエチルジエタノールアミン、N, Nージ エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノー ロキシアリジン、アミノクワメール、2、4ーキノリン 化合物、アゾローバ独合選集化合物としては、2-ヒド る合意素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する合意素 ミド、N- (2-ヒドロキシエチル) イソニコチンアミ ジノー1, 2ープロパンジオータ、8ーヒドロキシユロ タノール、1ー (2ーヒドロキシエチル) パロリジン、 基性化合物から選ばれる1種又は2種以上を添加するこ アミド特が例示される。イミド誘導体としては、フタル Nージメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンメ リジン、3ークイヌクリジノール、3ートロパノール、 ーピペリジノー1、2ープロパンジオール、3ーピロリ ーヒドロキシエチル)ピペラジン、1 - [2 - (2 - ヒ ジオール、3ーインドーガメタノーガヒドワート、モノ イミド、サクシンイミド、タワイミド等が倒示される。 プミド、プセトブミド、Nーメチルプセトブミド、N, ド、Nーメチルホルムアミド、N, Nージメチルホルム ド等が例示される。アミド誘導体としては、ホルムアミ ンエタノール、N- (2-ヒ ト゚ロキシエチル) フタルイ 1ー(2ーヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、3 ドロキツエトキツ) エチブ] アベワジン、アベリジンエ ープタノール、4ー(2-ヒドロキシエチル)モルホリ 【0090】更に、下記一般式(B)-1で示される塩

(B) -1
N(X)。(Y) -- n
式中、n-1、2又は3である。傾倒Xは同一でも異なっていてもよく、下記一模式(X) -1~(X) -3で表すことができる。傾倒Yは同一又は異値の、水類原子、又は直倒状、分板状又は現状の原素数1~20のブルキル基を示し、エーテル基もしくはヒドロキシル基を含んでもよい。また、X同土が結合して頃を形成してもよい。

40 【0091】 二二で、R300、R302、R300は 放棄数1~4の直鎖状、分板状のアルキレン基であり、 R301、R304は水素原子、放棄数1~20の直鎖 状、分板状もしくは原状のアルキル基であり、ヒドロキ ジ基、エーテル基、エステル基、ラクトン原をしあるい は接数合んでいてもよい。

[0092] R³の\*は単結合、炭素数1~4の底鎖状、分数状のアルキレン基であり、R³の\*は炭素数1~2のの直鎖状、分核状もしくは環状のアルキル基であり、ヒドロキシ素、エーテル基、エステル素、ラクトン50 頂を1あるいは複数合んでいてもよい。

8 【0094】─戯式 (B) −1で要される化合物は具体 サー1, 10ージアザビシクロ[8.8.8] ヘキサコ サン、4, 7, 13, 18ーテトラオキサー1, 10-エチル) アミン、トリス (2ーイソブチリルオキシエチ シエチル) アミン、トリス (2ー (2ーメトキシエトキ シ) エチル] アミン、トリス (2~ (2~メトキシエト トキシエトキシ) エチル) アミン、トリス (2~(1~ ジアザビシクロ[8.5.5]エイコサン、1,4,1 クタデカン、1ーアザー12ークラウンー4、1ーアザ 6、トリス (2ーフォルミルオキシエチル) アミン、ト ス[2-(2-オキソプロポキシ) エチル] アミン、ト ニルメチルオキシ) エチル] アミン、トリス [2ー (ツ 的には下配に倒示される。トリス(2ーメトキシメトキ キシメトキシ) エチル] アミン、トリス (2ー (1ーメ エトキシエトキシ) エチル] アミン、トリス (2- (1 **-エトキシブロボキシ) エチル] アミン、トリス [2 -**アミン、4, 7, 13, 16, 21, 24ーヘキサオキ 0, 13ーテトラオキサー7, 16ージアザビシクロオ リス (2ーホルミルオキシエチル) アミン、トリス (2 **ーアセトキシエチル) アミン、トリス (2ープロピオニ** ルオキシエチル) アミン、トリス (2ープチリルオキシ ル) アミン、トリス (2ーパレリルオキシエチル) アミ ン、N, Nーピス (2ーアセトキシエチル) 2ー (アセ トキシアセトキシ) エチルアミン、トリス (2ーメトキ シカルボニルオキシエチル) アミン、トリス (2-10 r tープトキシカルポニルオキシエチル) アミン、トリ ル] アミン、トリス [2-(tert-ブトキシカルボ アミン、トリス (2ーメトキシカルボニルエチル) アミ N, Nーピス (2ーヒドロキンエチル) 2ー (メトキツ カルボニル) エチルアミン、N, N-ピス (2-アセト ン、N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) 2- (エト ミン、N, Nーピス (2-ヒドロキシエチル) 2- (2 [2- (2-ヒドロキシエトキシ) エトキシ] エチル] キシカルボニル) エチルアミン、N, Nーピス (2ーア セトキシエチル)2-(エトキシカルボニル)エチルア クロヘキシルオキシカルボニルメチルオキシ) エチル] ン、トリス(2-エトキシカルボニルエチル)アミン、 - 15-クラウン-5、1-アザー18-クラウン-ン、トリス (2ーピパロイルオキシキシエチル) アミ リス [2- (メトキシカルボニルメチル) オキシエチ キシエチル) 2- (メトキシカルボニル) エチルアミ

- メトキシエトキシカルボニル) エチルアミン、N, N **ーピス (2 – アセトキシエチル) 2 – (2 – メトキシエ** トキシカルボニル) エチルアミン、N,N-ピス(2-ヒドロキシエチル)2-(2-ヒドロキシエトキシカル ボニル) エチルアミン、N, Nーピス (2ーアセトキツ エチル) 2- (2-アセトキシエトキシカルボニル) エ チルアミン、N, Nーピス (2ーヒドロキシエチル) 2 **- [ (メトキシカルボニル) メトキシカルボニル] エチ** ルアミン、N, Nービス (2ーアセトキシエチル) 2ー [ (メトキシカルボニル) メトキシカルボニル] エチル アミン、N, Nーピス (2-ヒドロキシエチル) 2N, N-ピス (2-アセトキシエチル) 2- (2-オキ ソプロポキシカルポニル) エチルアミン、N、Nーピス ルオキシカルボニル) エチルアミン、N, Nーピス (2 **ーアセトキシエチル)2-(テトラヒドロフルフリルオ** キシカルボニル) エチルアミン、N, Nーピス (2ーヒ テトラヒドロフラン-3-イル)オキシカルボニル] エ (2-ホルミルオキシエトキシカルボニル) エチルアミ ソ、N,Nーピス(2-メトキシエチル)2- (メトキ シカルボニル) エチル] アミン、Nー(2ーヒドロキツ ン、N ー (2 – メトキシエチル) ピス [2 – (メトキシ (2ーヒドロキシエチル) 2ー (テトラヒドロフルフリ ドロキシエチル)2~ [ (2 ~オキソテトラヒドロフラ Nーピス (2ーアセトキシエチル) 2ー [ (2ーオキソ チルアミン、N, N-ピス (2ーヒドロキシエチル) 2 (4ーホルミルオキシブトキシカルボニル) エチルアミ シカルボニル) エチルアミン、Nー (2ーヒドロキシエ チル) ピス [2- (メトキシカルボニル) エチル] アミ ン、N ー (2 – アセトキシエチル) ピス [2 – (メトキ エチル) ピス [2- (エトキシカルボニル) エチル] ア ミン、N- (2-7セトキシエチル) ピス [2- (エト キシカルボニル) エチル] アミン、Nー (3ーヒドロキ ソー3ーイル) オキシセルボニル] エチルアミン、N. シー1ープロピル) ピス [2ー (メトキシカルボニル) ン、N, Nーピス (2ーホルミルオキシエチル) 2ー - (4-ヒドロキシブトキシカルボニル) エチルアミ ン、N, Nービス (2ーホルミルオキシエチル) 2ー エチル] アミン、N-(3-アセトキシ-1-プロピ ル) ピス [2- (メトキシカルボニル) エチル] アミ

ンカルボニルメチル) アミン、Nーブチルピス (メトキ シカルボニケメチル) アミン、Nーヘキシルピス (メト /) ーδーバレロラクトンを例示できるが、これらに制 キシカルボニルメチル) アミン、βー (ジエチルアミ

[0095] 更に、下記一般式 (B) -2に示される環 **伏樽造を持つ塩基性化合物の1種あるいは2種以上を舔** 加することもできる。

[9600] [4830]

(2ーオキンプロポキシカルボニル) エチルアミン、

エーテル茲、エステル基、スルフィドを1個あるいは複 (式中、Xは前述の通り、R307は炭素数2~20の 直貫状、分岐状のアルキレン基であり、カルボニル基 数個合んでいてもよい。)

[0097] 式 (B) -2として具体的には、1- [2 - (メトキシメトキシ) エチル] ピロリジン、1 - [2 - (メトキシメトキシ) エチル] ピペリジン、4 − [2 - (メトキシメトキシ) エチル] モルホリン、1 - [2 - [ (2-メトキシエトキシ) メトキシ] エチル] ピロ リジン、1 - [2 - [ (2 - メトキシHトキシ) メトキ シ] エチル] ピペリジン、4ー [2ー [ (2ーメトキン (1ーピロリジニル) エチル、酢酸2ーピペリジノエチ

ル、酢酸2ーモルホリノエチル、ギ酸2ー(1ーピロリ アセトキシ酢酸2-モルホリノエチル、メトキシ酢酸2 - (1-ピロリジニル) エチル、4- [2- (メトキツ ン、4~ [2~ (2~メトキツエトキシカルボニルオキ シ) エチル] モルホリン、3ー(1ーピロリジニル)プ プロピオン殴コチル、3ーピペリジノプロピオン酸メト ピオン酸2-ヒドロキシエチル、3-モルホリノブロピ ル、3ーモルホリノプロピオン酸メチル、3- (チオモ キシカルボーケメチル、3- (1-パロリジール) プロ ル) プロピオン酸2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル、3~モルホリノプロピオン餃テトラヒドロフルフ リル、3~むペリジノグロむオン殻グリシジル、3~ホ アロリジニル) プロピオン数2-(2-メトキシエトキ ツ) エチル、3ーホルホリノブロピオン殻ブチル、3ー げんリジノブロガオン穀シクロヘキシグ、al(1 ーパ ルホリノ) プロピオン数メサル、2-メチルー3- (1 ーピロリジニル) プロピオン殻メチル、3ーモルホリノ ルホリノブロピオン徴2ーメトキシエチル、3ー(1ー ジニル) エチル、プロピオン酸2ーピペリジノエチル、 カルボコルオキン) コチル] モルホリン、1- [2-(1ープトキシカルボニルオキシ) エチル] ピペリジ エトキシ) メトキシ] エチル] モルホリン、酢酸2-オン酸2-アセトキシエチル、3-(1-ピロリジニ ロピオン酸メチル、3ードペリジノプロピオン酸メチ

**時間2002-268226** ロラクトン、1ーピロリジョル解徴メサル、アペリジン 22

幹酸メチル、モルホリノ酢酸メチル、チオモルホリノ酢 餃メチル、1ーピロリジニル酢酸エチル、モルホリノ酢 [0098] 更に、一般式 (B) -3~ (B) -6で数 されるシアノ基を含む塩基性化合物を添加することがで 敬21メトキシエチルで挙げることができる。

ě

3 ROO N-ROOF LO-ROO-CN

2

9

309は同一又は異種の放落数1~4の直鎖状、分岐状 (式中、X、R 9 0 7、nは前述の通り、R 9 0 8、R のアルキレン茲である。)

ミノブロピオノニトリル、N, Nーピス (2ーホルミル (ジエチルアミノ) プロピオノニトリル、N, N-ピス (2ーヒドロキシエチル) -3-アミノブロピオノニト (2ーシアノエチル) ーN-エチルー3-アミノプロピ リル、N, Nーピス (2ーアセトキシエチル) ー3ーア Nーどス(2ーメトキシドチク) — 3 — アミノグロアオ エチル] ー3ーアミノブロピオノニトリル、Nー(2ー シナノエチル) -N- (2-メトキシエチル) -3-T N- (2-ヒドロキシエチル) -3-アミノプロピオン 餃メゲル、N-(2~7セトキシエゲル)~N-(2~ オノニトリル、N- (2-シTノエチル) -N- (2-N- (2-7セトキシエチル) -N- (2-シアノエチ ル) ー3ーアミノブロピオノニトリル、N- (2ーシア トキシメトキシ) エチル] ー3ーアミノプロピオノニト リル、N- (2-シアノエチル) -N- (3-ヒドロキ ミノブロピオン餃メサル、N- (2-ツアノエサル) -シアノエチル) -3-アミノプロピオン殻メチル、N-ノエチル) -N-(2-ホルミルオキシエチル)-3-ニトリル、N- (2~シアノエチル) -N- [2- (メ ノニトリル、N, N-ビス [2- (メトキシメトキシ) アミノプロピオノニトリル、N- (2-シアノエチル) -N- (2-メトキシエチル) -3-アミノプロピオノ オキシエチル> ー3-アミノプロピオノニトリル、N, ヒドロキシエチル) ー3ーアミノプロピオノニトリル、 シー1ープロピル) ー3ーアミノプロピオノニトリル、 **【0100】シアノ基を含む塩温は、具体的には3-**

N- (3-7セトキシ-1-プロピル) -N- (2-ツ

20

**ジノーャーブチロラクトン、Bーモルホリノー8ーパレ** 

ロリジニル) メチルーャーブチロラクトン、Bーピペリ

ミン、N-エチルどス [2- (メトキシカルボニルオキ シ) エチル] アミン、Nーエチルピス [2— (tert (メトキシカルボニルメチル) アミン、トリス (エトキ

(メトキシカルボニル) エチル] アミン、Nーブチルピ アミン、Nーメチルピス (2ーアセトキシエチル) アミ N-メチルピス (2ーピパロイルオキシキシエチル) ア

カルボニル) エチル] アミン、Nーブチルビス [2ー

ス[2- (2-メトキシエトキシカルボニル) エチル]

ン、Nーエチルピス(2ーアセトキシエチル)アミン、

**特開2002-268226** 

ルアミノアセトニトリル、N, Nーピス(2ーヒドロキ アノエチル) ー3ーアミノプロピオノニトリル、ジエチ 3ーアミノプロピオノニトリル、N, Nーピス(2ーシ ープロピル) ー3ーアミノプロピオノコトリル、Nー アノエチバ) ー 3ーアミノプロピオノニトリル、Nー (2ーシアノエチル) -N-テトラヒドロフルフリル-(2ーシアノスFJ) -N- (3ーボラベラゼキシー

ル、N, Nーピス (2ーメトキシエチル) アミノアセト チルーNー [2ー (メトキシメトキシ) エチル] アミノ ル) アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-NーシアノメチルーNー(2-ホルミルオキシエチル) チル) -N-(シアノメチル)アベノアセトニトリル、 チル) アミノアセトニトリル、N-(2-アセトキシエ 殷メチル、Nーシアノメチル-NI(2-ヒドロキシエ シエチル) -N-シアノメチル-3-アミノプロピオン ー 3 ープミノブロピオン殴メチル、N- (2 ープセトキ **ル、NーツアノメチルーNー(2ーヒドロキツメチル)** チル] アミノアセトニトリル、NIシアノメチルINI コトリル、N, Nービス [2ー (メトキツメトキツ) H 又(2ーホルミハオキシエチハ)アミノアセトニトリ アセトキシエチル) アミノアセトニトリル、N, Nービ シエチバ) アミノアセトニトリル、N, Nーピス(2-ドロキシー1ープロピル) アミノアセトニトリル、NI プセトニトリル、Nー(シアノメチル)-N-(3-ヒ メトキシエチル) アミノアセトニトリル、Nーシアノメ アミノアセトニトリル、N-シアノメチルーN-(2-(3ーホパミハオキシー1ープロアグ) アミノアセトリ (2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオン欧メチ (3ーアセトキシー1ープロピル) -N- (シアノメチ

アノエチバ)が宮宗される。 シアノドチバ)、4ーホバホリンプロパギン酸(2-ツ ーシアノエチバ)、1ーパペリジンプロパギン数(2ー オン酸シアノメチル、1ーピロリジンプロピオン酸(2 ジンプロアオン役ツアノメチバ、4-ホバホリンプロア 1ーアロリジンプロアギン数シアノメダラ、1ーアベン ル] - 3 - アミノプロピオン酸(2 - シアノエチル)、 チル)、N,Nービス [2ー (メトキシメトキシ) エラ

ース色面100部に対して0.001~2部、巻に0. 01~1部が好適である。配合量が0.001部より少 ないと配合効果がなく、2郎を超えると感度が低下しす 【0101】なお、本発明塩基性化合物の配合量は全ペ

いる界面活性剤を添加することができる。なお、任意成 することができる。 分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量と に任意成分として強布性を向上させるために傾用されて 【0102】本発明のレジスト材料には、上記成分以外

20 71j, [F-172], [F-173], [F-17 は、フロラード「FC-430」 (住友スリーエム 0-092」、「X-70-093」(いずれも信題化 7」(いずれも大日本インキ工業(株)製)、「X-7 ー403J、「DS-451」 (いずれもダイキン工機 硝子 (採) 製)、ユニダイン「DS-401」、「DS 45]、「S-381]、「S-383」(いずれも): エム (祭) 熨)、サーフロン「S-141」、「S-1 C-430」、「FC-431」 (いずれも住友スリー キサン系化合物等が挙げられる。例えばフロラード「F オロアルキルアミンオキサイド、含フッ素オルガノシロ レンエタノール、フッ寮化アルギルエステル、パーフル ものが好ましく、パーフルオロアルキルポリオキシエチ 学工業(株)製)等を挙げることができる。 好ましく (株) 製)、メガファック「F-8151」、「F-1 【0103】ここで、界面活性剤としては非イオン性の (株) 製)、「X-70-093」(核雄化学工業

(株) 熨) が挙げられる。

3ージエチバアミノプロピオン欧シアノメチバ、N、N ジンアセトコトリル、4ーホハホリンアセトコトリル、 リトリア、1ーピロリジンアセトニトリル、1ーピペリ リジンプロピオノニトリル、4ーモルホリンプロピオノ トリル、1ーピロリジンプロピオノニトリル、1ーピス トリル、N, Nーピス (シアノメチル) アミノアセトニ

ービス(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオ

Š スピンコーティング等の手法で原厚が0.1~1.0μ 80~130℃、30秒~3分回ポストエクスポージも かざし、被長300mm以下の連繋外線、エキシャレー mとなるように強布し、これをホットプレート上で60 行うことができ、例えばシリコンウエハ一等の基板上に を形成するには、公知のリソグラフィー技術を採用して ート上で60~150℃、10秒~5分間、好ましくは m J/c m² 程度となるように照射した後、ホットプレ 1~200mJ/cm<sup>2</sup>程度、好ましくは10~100 ターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜上に 0℃、30秒~5分間プリベークする。次いで目的のパ ~200℃、10秒~10分間、好ましくは80~15 ザー、X級等の高エネルギー級もしへは電子線を露光量 【0104】本発明のレジスト材料を使用してパターン

エチル)、N, Nーピス(2ーアセトキシエチル)-3 オン酸(2ーシアノエチル)、N. Nーピス(2ーヒド

ロキシエチル) ー3ーアミノプロピオン数(2ーシアノ プロピオン殴シアノメチル、3ージエチルアミノプロビ バ) -3-アミノプロプオン段シアノメチバ、N, N-オン殴シアノメチブ、N, NーCX (2ーメャギシエチ バ) -3-アミノプロアオン酸シアノメチル、N, N– ン殻シアノメチル、N,N-ピス(2-アセトキシエチ

ピス [2ー (メトキシメトキシ) エチル] ー3ーアミノ

アス(2-キブベラギキツドアラ)-3-アベノブロア

オン酸(2ーシアノエチル)、N. Nービス(2ーメト

キツエチバ)-3-アミノブログギン殻(2-シアノド ピス (2ーホルミルオキシエチル) ー3ーアミノプロビ ーアミノプロピオン殻(2ーシアノエチバ)、N, N-

> 57 nm0F2, 146 nm0Kr2, 134 nm0K に第エネルギー線の中でも254~120nmの選繫外 イド (TMAH) 等のアルカリ水溶液の現像液を用い は2~3%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキサ 目的のパターンを得ることができない場合がある。 る。また、上船範囲を上限及び下限から外れる場合は X線及び電子線による微細パターンニングに最適であ rAr、126nmのAraなどのエキシャレーザー、 線又はエキシャレーザー、特に193nmのArF、1 目的のパターンが形成される。なお、本現明材料は、特 ray) 法等の常法により現象することにより基板上に ip) 法、パドル (puddle) 法、スプレー (sp 10秒~3分間、好ましくは30秒~2分間、浸漬(d ベーク (PEB) する。更に、0.1~5%、好ましく

部分を露光5し、更に図1 (C) に示したようにPE て、バターン形成することができる。 したように被加工基板エッチング (CF系ガス) を行っ 示したように酸素プラズマエッチング、図1(E)に示 B、現像を行って爾光領域を除去し、更に図1 (D) に り、図1 (B) に示したように、このレジスト層の所用 **高分子化合物を合むワジスト材料によるワジスト層でめ** リヒドロキシスチレン等)、4は本発明に係る珪素含有 図1 (A) において、1は下地基板、2は被加工基板 グによって被加工機の加工を行う方法を示す。ここで、 よって下地の有機膜パターンを形成し、ドライエッチン 含有レジストパターンを形成し、酸素ガスエッチングに 【0105】図1は、鉄光、PEB、現像によって珪素 (SiO<sub>2</sub>、SiN等)、3は有機膜 (ノボラック、ボ

にしてラフネスを防止するために、酸素ガスエッチング の場合は、塩素、臭素ガスを主成分としたエッチングを シリコン、タングステンシリサイド、TiN/Aiなど ジスト膜を刺離することが可能である。被加工膜がポリ 時は被加工臓のドライエッチングと同時に、珪素含有レ ガスはCF4、CHF3、CF2F2、C2F6、C3 工は、被加工膜がSiOzやSioN4であれば、フロ とも可能である。次に、被加工順のドライエッチング加 を行う向に、短時間のフロン系ガスでエッチングするこ 後のレジストのスカムを除去し、ラインエッジを滑らか N2、CO2、COガスを添加してもよい。また、現象 を防止するために、側壁保護を目的とするSO2や 素ガスの色にオーバーエッチングによるT-トップ形状 スペクト比で下地の有機膜を加工することができる。酸 主成分とした反応性プラズマエッチングであり、高いア Fe、C4F1o、C5F12などが挙げられる。この ン系のガスを主成分としたエッチングを行う。 フロン系 【0106】ここで、酸素ガスエッチングは酸素ガスを

し、単層レジストと同じ加工方法を用いることもでき ガスを主成分としたエッチングに対して優れた副性を示 【0107】本発明の珪素含有レジストは、塩素、臭素

おいて、1は下地基板、6は被加工基板、4は上記した ことができる。 明の珪素含有レジスト膜をパターン形成し、塩素、臭素 示したように被加工基板エッチング(CI系ガス)を行 に、霧光5及UPEB、現像を行った後、図2 (D) に レジスト輝であり、図2(B)、(C)に示したよう うことができるもので、このように被加工版直上に本苑 ガスを主成分としたエッチングで被加工機の加工を行う [0109] 【0108】 図2は、これを示すもので、図2(A)に

して好適である。 たらの特性より、特にドコドキシトフーザーの蘇光波長 でしかも基板に対して頭直なパターンを容易に形成で 住に優れている。 従って、本苑明のレジスト材料は、こ 線に感応し、200mm以下、物には170mm以下の き、このため届しSI製造用の数据パターン形成材料と たの吸収が小さいアジメト材料となり得るもので、数据 破長における感度、解像性、及びプラズマエッチング劇 【発明の効果】本発明のレジスト材料は、高エネルギー

[0110]

発明を具体的に脱明するが、本発明は下記例に制限され るものではない。 【実施例】以下、合成例、実施例及び比較例を示して本

ハオロメチルー5(8)ートリクロロシリルノルボルナ 【0111】 [合成例1] 2ーアセトキシー2ートリフ

Š エチルアミン(161.9g)、塩化アセチル(11 関かけて南下した。南下終了後、反応液を80℃で5時 のノルボワボン誘導体(41.0g)、20戯載%塩代 mHg、47.5g)。 撹拌機、還減冷却器、滴下猢斗 酢酸1.1,1ートリフルオロメチルー2ープロペニル 6.28)。1,000m1のオートクレープに上記の 熟成した。放冷後、氷水(1,000g)に注ぎ、有切 を仕込み、80℃で1、1、1ートリフルオロアセトン 3.0g)、1,2ージクロロベンゼン(500ml) 白金酸—インプロパノール熔版(0.2g)、インギク 及び温度計を備えた1,000m1のフラスコに、上記 を仕込み、180℃で15時間撹拌した。反応混合物を (95.08) とジシクロペンタジエン (48.98) **チルー2ープロペニルを得た(約点75~77℃、8** 乾燥、濾過、蒸留して酢酸1,1,1-トリフルオロメ 層を水(200ml×2)で洗冷、硫酸ナトリウム上で 及び温度計を備えた2,000mlのプラスコに、トリ が安定した後、トリクロロシラン (31.8g)を1時 タン (250ml) を仕込み、80℃に加熱した。内間 ー2ーノルボルネンを得た(粉点90~94℃/30m 威圧紫鉛し、5-アセトキシー5-トリフルオロメチル チラー式週流冷却器、コールドジャケット付き摘下漏斗 (89.6g) を4時間かけて滴下し、更に2時間加熱

**特限2002-268226** 

(36)

**ーアセトキシー2ートリフルオロメチルー5 (6) ート 関境拌した。反応液を減圧蒸留し、下配式で示される2** リクロロシリガノルボグナン (海点16~80℃/0. l mmHg、63.8g)を得た。

[0112]

(化32]

[0113] [合成例2] 2ーヒドロキシー2ートリフ **ルオロメチルー5(6)-ノルポルニルシルセスキオキ** 

時間撹拌した。この反応混合物をメチルイソプチルケト 酢酸エチル(500ml)、飽和塩化アンモニウム水溶 (150ml) に溶解して1,000mlのフラスコ中 **衛下端斗及び温度計を備えた500m1フラスコに、ト** 1) 、メチルイソプチルケトン (40m1) 、 木 (80 ソー2ートリフルオロメチルー5 (6) ートリクロロシ ン、有機層を水(50ml×5)で洗浄した。溶媒を留 形物を得た。GPC、NMR、IR分析の結果、この生 0の高分子化合物であり、下配式で示される2-ヒドロ キシー2ートリフルオロメチルー5 (6) ーノルボルニ m1)を仕込み、氷冷下に合成例1で得た2ーアセトキ ンで希釈し、p Hが8以下となるまで食塩と塩化アンモ ニウムの混合水溶液で繰り返し洗浄し、濃縮後トルエン に雄過した。加熱浴上で徐々に昇遠してトルエンを留去 ン、200℃で12時間撹拌し、遺量平均分子量4,2 00のポリマー (26. 78g) を得た。故冷後、歧酸 去し、40℃で15時間真空乾燥し、22.20gの固 成物は重量平均分子量4,100、分子量分散度1.1 リルノルボルナン (35.56g) を隣下し、室温で1 カリウム (64.2g)、メタノール (270ml)、 テトラヒドロフラン (270ml)、木 (107ml) を加え、室温で12時間撹拌した。有機溶媒を留去し、 液 (100m1)、水 (100m1)を加えて版とう リエチルアミン (60.7g)、トルエン (40m **トシルセスキオキサンであることが確認された。** 

[0114]

(**(**£33)

-SiO<sub>3/2</sub>)

S し、トリエチルアミン (3.30g) を加え、米冷下に 合成例2で得た2-ヒドロキシー2-トリフルオロメチ 撹拌しつつ1-クロロエチルエチルエーテル (1.87 ルー5(6) - ノルボルニルシルセスキオキサン(5. 00m) を、テトラヒドロフラン(50m1)に溶解 [0115] [合成例3] ポリマー (1)

g)を摘下した。室温で3時間撹拌した後、水 (10m 1)を加えて15分撹拌し、有機溶媒を留去した。酢酸 エチル (100m1) を加え、水 (20m1×5) で洗 冷した後、溶媒を留去し、真空下40℃で15時間乾燥 し、淡黄色透明の固形物 (5.25g) を得た。NMR とGPC分析の結果、この生成物は下記式で示される重 監平均分子盡4,300、分子盘分散度1.11のポリ マー(1)であることが確認された。

[K34]

9

[0116]

し、トリエチルアミン(4.38g)を加えた後、40 1)に溶解して木(20m1×5)で完御し、海媒を図 去し、真空下30℃で15時間乾燥し、淡黄色透明の固 合成例 2 で得た 2 ーヒドロキシー 2 ートリフルオロメチ Cで二段酸ジーtertーブチル (2. 95g) を加え て1時間撹拌し、水(10m1)を加えて室温で1時間 撹拌した。有機溶媒を留去し、酢酸エチル (100m **かーち(6) ーノルボゲニゲツガヤスギオギギン(5.** 008) を、テトラヒドロフラン (50ml) に溶解 彫物 (5.80g) を得た。NMRとGPC分析の結 【0117】 [台成例4] ポリマー (11) 20

500、分子型分散度1.11のポリマー(11)であ 果、この生成物は下配式で示される重量平均分子量4, ることが確認された。 [0118]

2

キサンを用い、合成例3と同様の操作により、下配式で 下記式で示される4-ヒドロキシベンジルシルセスキオ 示されるポリマー (1111)の合成を行った。GPC分 折の結果、**重量平均分子量は4,600、分子量分散度** [0119] [比較合成例1] ポリマー (111) は1.08であった。 \$

[0120] [化36]

レングリコールモノメチルエーテルアセテート10gに 光段、VUV200S) を用いて248nm、193n [ボリャー・強盗争選択] 待られた ボリャー 1 8 をプログ ポリマー溶液を開製した。ポリマー溶液をMgFa基板 にスピンコーティングし、ホットプレートを用いて10 m、157nmにおける透過率を測定した。結果を扱1 をMgF2 基板上に作成した。真空紫外光度計(日本分 0℃で90秒間ペークし、厚さ100nmのポリマー層 十分に溶解させ、0.2μmのフィルターで構過して、 \* [0121] 解価例 [0122] 田 ( M) ( M) (※1) に示す。 2 进過4248年 ユーヒ ドロキツ ハンシケック カスチギキシン # n - 1 (III) ボリマー

7D-Lを用い、エッチング前後のポリマーの順厚登を 日電アネルパ株式会社製ドライエッチング装置し-50 ※[0126] (2) Cl11/BCl13系ガスでのエッチ 状めた。エッチング条件は下配に示す通りである。 [0127] [新3] 20 [0123] [耐ドライエッチング性試験] 上で得られ テルアセテート10gに十分に溶解させ、0.2μmの たポリマー28をプロピレングリコールモノメチルエー 々一辞徴をスピンコーティングでシリコンウエハーに췁 フィルターで醤過して、ポリマー辞液を開製した。ポリ **拾して、100℃で90秒倒ペークして300nm厚み** 

-8500Pを用い、エッチング前後のレジストの膜厚 のポリマー頗を作成した。次にポリマー膜を作成したウ エハーを下記2つの条件でドライエッチングを行い、エ 東京エレクトロン株式会社製ドライエッチング装置TE **差を求めた。エッチング条件は下記に示す通りである。** 【0124】 (1) 02ガスでのエッチング試験 ッチング前後のポリマー膜の膜厚差を求めた。

8Cyガス改量 Cyガス変量 時間 チャンパー圧力 CLガス以上 2

[0128] エッチング試験結果を殺4に示す。

(表4)

[0125] (表2)

6	9mm		
9	60.00	;	
		*	
		0,577	CIRTA
#174-	7	Hッケング 海信	ドンケング語
-		(cam/min)	te/en/
#(1)4-(1)	=	901	128
(目) 一本ら井	(11)	102	132
#(iii)ーとん)#	(111)	01.1	126

A) 辞集1,000 重量部に表5に示す組成で十分に溶 した。次に、得られたレジスト液を、シリコンウエハー [0129] [レジスト[監験例] 合成例で得られたポリ 基、DR1で示される溶解阻止剤をFC-430 (住友 **解させ、0. 1μmのテフロン (登録商標) 製のフィル** ターを確過することによってレジスト液をそれぞれ腐製 マー、PAG1,2で示される酸発生剤、表5に示す塩 スリーエム (株) 製) 0. 01塩量%を含むプロピレン グリコールモノメチルエーテルアセテート (PGME

にDUV-30 (日産化学製) を55 n mの順厚で成職 して、KFF先(248mm)で反射単を1%以下に抑 えた基板上にスピンコーティングし、ホットプレートを 用いて100℃で90秒間ペークし、レジストの厚みを 100nmの厚さにした。 いれをKrFHキシャレーザ ーステッパー (ニコン社, NSRーS202A, NAー 0. 6、00. 75、2/3輪帯照明)を用いて臨光

し、韓光後直ちに110℃で90秒間ベークし、2.3 8%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液 20

(27)

**特開2002-268226** 

で30秒間現像を行って、ボジ型のパターンを得た。 【0130】得られたレジストパターンを次のように評

価した。結果を表5に示す。

1で解像する腐光量を最適腐光量 (Eop) として、こ本 評価方法:0.25 μmのラインアンドスペースを1:

> \*の欧光量において分離しているラインアンドスペースの 長小線幅を評価レジストの解像度とした。

[0131]

(表 5)

#'')∀-(Œ)	#'ij#-(1)	(1)—£f,#	#'97+ ( ) ( ) → £6,#	#,ñ4−(1)	(001) (11) → 2f,#	(1) - Ef.#	おり7-
PAQ1	PAGI (2)	(2) FAQ2	PAGI (2)	PAQ1 (2)	PAQI (2)	PAQ1	既兒生剂 (変養祭)
197 94735 (0.1)	(0.1)	(0.1)	TUMBA (0.1)	1919/-4782 (0.1)	197'9A71'	19778785 (0.1)	(
ı	DRI	1	ı	1	1		等解除止剂 (質量等)
PGMEA (1,000)	PGMEA (1,000)	PGMEA (1,000)	POMEA (1,000)	PGMEA (1,000)	PGMEA (1,000)	POMEA (1,000)	金属は
28	25	22	28	33	3	9	を
0.10	QIB	017	0.10	017	0.17	017	(m m)

[0132]

し、エッチング後の膜原捻が小さいことより、優れた耐 一、あるいはArFリングラフィーにおいても有望な材 VUV領域での透過率が非常に高く、Faリングラフィ 料であることがわかった。 ドライエッチング性を有していることがわかった。更に ルセスキオキサンタイプと同程度の解像力と感度を満た 用いたフジスト材料は、従来概素されているベンジアツ 【図面の簡単な説明】

20

【図1】酸素エッチングを用いた加工プロセスの説明図 【図2】塩素系エッチングを用いた加工プロセスの脱明

ĕ 【符号の説明】 図である。

下地基板 フジスト層 有機膜 被加工基板

【0133】上記の結果より、本現明の高分子化合物を 6 被加工基板

フロントページの概念

(51) Int. Ct. 7 H01L 21/027 概別記号

新潟県中野城郡野城村大字西福島28-1 信越化学工業株式会社合成技術研究所內

(72) 発明者 島山 洞

(72) 発明者 高橋 俊明 信越化学工業株式会社合成技術研究所內 新周県中野坡郡野城村大字西福島28-1

(72) 発明者 渡辺 淳 信越化学工業株式会社合成技術研究所內 新潟県中頸城部頸城村大字西福島28-1

(72) 残明者 石原 俊信 (72) 発明者 笹子 陽 信越化学工業株式会社合成技術研究所內 新周県中頸坡郡頸坡村大字西福島28-1

(72) 発明者 岸村 眞治 (72) 発明者 遠藤 政学 大阪府高槻市奉町1番1号 大阪府高槻市泰町1番1号

大阪府高槻市幸町1番1号

(2B)

図1

ε

[図2]

特別2002-268226

ê



3





ĝ







æ

HO1L 21/30

502R

デーマコード (参考)

(72) 発明者 大谷 充章 ル硝子炔式会社化学研究所内 筑玉県川越市今福中台2805番地 セントラ

(72) 発明者 官澤 覚 埼玉県川越市今福中台2805番地 ル硝子株式会社化学研究所内 セントラ

(72) 発明者 堤 憲太郎 (72) 死明者 前田 一店 **ル码子株式会社化学研究所内** 埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ

セントラル硝子株式会社内 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1

-28-

-27-

```
F ターム(御事) 2H225 AA01 AA09 AB16 AC04 AC06
AC08 AD03 BEOD BE10 BE00
CS33 CB41 CC20 FA17 FA41
2H086 AA25 BA11 EA04 EA06 FA01
GA08 HA24
AJ002 CP051 CP081 DF008 EB017
EB117 EC036 ED026 EE036
EH036 EH156 EJ029 EJ039
EJ049 EJ059 EH078 EU118 EU128
EU138 EU148 EU228
EV297 EV328 FD207 GP03
AJ035 BA12 CA071 CA16N CA162
```

- 29

# THIS PAGE BLANK (USPTO)